Г. А. Третьяков Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс genatret@yandex.ru

Колчеданное рудообразование при взаимодействии морской воды с ультрамафитами

В конце XX в. был открыт принципиально новый тип современных гидротермальных систем, связанных с гипербазитами Срединно-Атлантического хребта (поля Логачев, Рейнбоу), который существенно отличается от таковых на базальтах [Богданов и др., 2002]. Вопрос об источнике рудного вещества является предметом дискуссии. Одни исследователи считают, что рудные элементы извлекались горячей морской водой из гипербазитов, другие привлекают породы основного состава (базальты, габбро) океанической коры в качестве источника металлов [Богданов и др., 2002; Леин и др., 2003], третьи объясняют поставку металлов магматическим флюидом [de Ronde et al., 2005; Scott, 2008].

Ранее для соотношения морская вода/гипербазит = 0.02 было показано, что при их взаимолействии лля формирования мелких кобальт-мелноколчеланных месторожлений, связанных с ультрамафитами (Ишкининское на Ю. Урале) достаточно 0.02 м³ исходной породы [Третьяков, Мелекесцева, 2008]. В настоящей работе детально рассматриваются количественные соотношения вторичных минералов в ассоциациях, возникающих в матрице при соотношениях порода/морская вода (П/МВ) от 10⁻⁵ до 1, и при адиабатическом охлаждении гидротермального раствора, отделяющегося от материнской породы. В качестве исходных веществ для моделирования был взят усредненный состав морской воды и наименее измененного перидотита Атлантического океана из базы данных PetDB, использованных нами ранее для расчетов в других системах [табл. 7, Melekestseva et al., 2014]. В твердой части исходного состава мультисистемы были задействованы элементы Al, As, Au, Ba, C, Ca, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K. Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se, Si, Sr, Ti, Zn, H. O. Расчеты выполнялись методом минимизации свободной энергии Гиббса по схеме проточного реактора, реализованного в программном комплексе «Селектор», когда на каждой стадии расчетов твердые продукты реакции удалялись из исходного химического состава системы [Карпов и др., 1995]. Термодинамические свойства зависимых компонентов взяты из различных источников (см. пункт 4.6.1 [Melekestseva et al., 2014]).

В первом резервуаре исходный неизмененный перидотит реагировал с морской водой при температуре 350 °С и давлении 250 МПа и различных соотношения П/МВ (рис. 1), затем полученный раствор отделялся от твердых фаз и ступенчато охлаждался до температуры придонной морской воды (2 первых резервуара для температур 300 и 250 °С охлаждающегося раствора приведены на рис. 2).

При взаимодействии перидотита и морской воды в породе возникают минеральные ассоциации, характерные для серпентинитов. При интенсивной промывке перидотита образуется гематит-брусит-ангидрит-хризотиловый парагенезис (рис. 1a, 16). С увеличением доли твердой породы к ним добавляется Mg-хромит, Mg-хлорит, тальк, при Lg(П/MB) > -1 – актинолит, диопсид. Сульфидные минералы кобальта, никеля в матрице появляются, когда этот показатель больше -3 (рис. 1г), железа, меди – больше -1.5, цинка – больше -1, свинца – больше -0.5. Эти показатели отражают достижение концентрации насыщения для твердой фазы в растворе, означающее в



Рис. 1. Минеральные расчетные ассоциации, получаемые при взаимодействии нагретой морской воды и породы при температуре 350 °С и давлении 25 МПа, что соответствует условиям 2410 м ниже уровня океана. В верхней части диаграммы график равновесных значений Еh и pH.

свою очередь, что моляльность суммарной доли элемента не будет повышаться с увеличением доли породы в зоне реакции.

Адиабатическое охлаждение модельного раствора приводит к отложению рудных минеральных ассоциаций. Этот процесс происходит в стенке трубы «черного курильщика» и приустьевой его части. Для низких значений отношения П/MB = 0.00052 (Т 300 °С, рис. 2а) единственным минералом является гематит. В интервале П/MB от 0.0007 до 0.0065 преобладают никелевые и никель-кобальтовые минералы: миллерит, линнеит-полидимит, ваэсит (рис. 26). При П/MB от 0.0065 до 0.12 основным рудным минералом является пирит (>85 мас. %) с второстепенными ваэситом и халькопиритом и редкой блеклой рудой (рис. 2а, 2б). В области повышенных значений П/MB (0.12–1) появляются сфалерит, галенит, пирротин, кубанит, хизлевудит, брейтгауптит, однако их общее количество весьма невелико и не превышает $5.2 \, ? \, 10^{-5}$ моль/кг раствора.

Аналогичная картина характерна и для третьего резервуара, однако начало отложения рудных ассоциаций смещается в сторону меньших значений отношения П/MB, что вызывается понижением концентрации насыщения для сульфидных минералов с уменьшением температуры при прочих равных условиях. Появляются редкие минералы стибнит (до 3.15 ? 10^{-7} моль/кг раствора) и клаусталит (<1.3 ? 10^{-7} моль/кг раствора).



Рис. 2. Минеральные ассоциации, отлагающиеся из расчетного гидротермального раствора (см. рис. 1) при его адиабатическом ступенчатом охлаждении до 300 и 250 °C и снижении давления до 21 МПа бар (2021 м морского дна). На каждой последующей ступени расчета твердые фазы удалялись из раствора. В верхней части диаграммы график равновесных значений Еh и pH.

Известно, что высокотемпературные парагенетические минеральные ассоциации в трубах «черных курильщиков», формирующиеся на базальтовом субстрате, состоят из халькопирита, изокубанита, пирита, сфалерита, вюртцита [Bluth, Ohmoto, 1988; Koski et al., 1994; Масленникова, Масленников, 2007 и др.]. В то же время для гидротермального поля Рейнбоу, для руд которого материнскими породами считаются гипербазиты, главными минералами являются сульфиды меди (халькопирит, изокубанит, борнит), железа (пирротин, пирит, марказит), цинка (сфалерит) и ряд редких минералов [Мозгова и др., 2005]. Аналогичная ситуация отмечается и для поля Логачев, ассоциирующего с гипербазитами. Как показали наши расчеты для системы перидотит–морская вода, во всем интервале соотношений П/МВ в твердых фазах (рис. 2) не отмечается преобладания сульфидов меди. В то же время для аналогичной модели взаимодействия габбро и морской воды при соотношениях П/МВ от 0.017 до 0.03 главенствующим минералом является халькопирит (см. рис. 2d [Tret'yakov, 2013]).

Разногласия между модельными расчетами и количественным составом природных рудных минеральных ассоциаций в месторождениях, связанных с ультрамафитами, обусловливаются, на наш взгляд, наличием повышенных по сравнению со средним, содержаний Си в реагирующем твердом субстрате, т.е. наличием гипербазитов, обогащенных медью. Однако вероятнее всего, руды формировались из растворов, прореагировавших не только с гипербазитами, о чем свидетельствует присутствие в рудах минералов никеля и кобальта, но и основных пород, в которых содержание меди в 6 раз выше [http://www.earthchem.org/petdb]. Очевидно, что каждое месторождение уникально по своему составу и требует индивидуального подхода при объяснении его происхождения и построения генетических моделей.

Исследования поддержаны грантом РФФИ 14-05-00630 А.

Литература

Богданов Ю. А., Бортников Н. С., Викентьев И. В. и др. Минералого-геохимические особенности гидротермальных сульфидных руд и флюида поля Рейнбоу, ассоциированного с серпентинитами, Срединно-Атлантический хребет (36°14' с.ш.) // Геология рудных месторождений. 2002. Т. 41. № 6. С. 510–543.

Карпов И. К., Чудненко К. В., Бычинский В. А. и др. Минимизация свободной энергии при расчете гетерогенных равновесий // Геология и геофизика. 1995. Т. 36. № 4. С. 3–21.

Леин А. Ю., Черкашев Г. А., Ульянов А. А. и др. Минералогия и геохимия сульфидных руд полей Логачев-2 и Рейнбоу: черты сходства и различия // Геохимия. 2003. № 3. С. 304–328.

Масленникова С. П., Масленников В. В. Сульфидные трубы палеозойских «черных курильщиков» (на примере Урала). Екатеринбург–Миасс: УрО РАН, 2007. 312 с.

Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С., Габлина И. Ф. и др. Минеральные ассоциации как показатели степени зрелости океанских гидротермальных сульфидных построек // Литология и полезные ископаемые. 2005. № 4. С. 339–367.

Третьяков Г. А., Мелекесцева И. Ю. Серпентинизация ультрамафитов и источник металлов для кобальт-медноколчеданных месторождений // Металлогения древних и современных океанов–2008. Рудоносные комплексы и рудные фации. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. С. 26–30.

Bluth G. J., Ohmoto H. Sulfide-sulfate chimneys on the East Pacific Rise, 11° and 13° N latitudes, part II: Sulfur isotopes // Canadian Mineralogist. 1988. Vol. 26. P. 505–515.

de Ronde C. E. J., Hannington M. D., Stoffers P. et al. Evolution of a Submarine Magmatic-Hydrothermal System: Brothers Volcano, Southern Kermadec Arc, New Zealand // Economic Geology. 2005. Vol. 100. P. 1097–1133

Koski R. A., Jonasson I. R., Kadko D. C., Wong F. L. Compositions, growth mechanisms, and temporal relations of hydrothermal sulfide-sulfate-silica chimneys at the northern Cleft segment, Juan de Fuca Ridge // Journal of Geophysical Research. 1994. Vol. 99. № B3. P. 4813–4832.

Melekestseva I. Yu., Tret'yakov G. A., Nimis P. et al. Barite-rich massive sulfides from the Semenov-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 13°30.87' N): Evidence for phase separation and magmatic input // Marine Geology. 2014. Vol. 349. P. 37–54.

Scott S. D. Melt inclusions and vesicles as indicators of metal-rich ore fluid generation in modern and ancient hydrothermal systems // http://www.minsoc.ru/2008-1-140-1. 2008. P. 26–28.

Tret'yakov G. A. Extraction of metals from the by the heated seawater: a physical-chemical modeling // Oregenesis. Proc. Intern. Conf. Miass: Inst. of Mineralogy UB RAS. 2013. P. 107–111.